

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-059483

(43)Date of publication of application : 04.03.1994

(51)Int.Cl. G03G 5/06

(21)Application number : 04-227923

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 04.08.1992

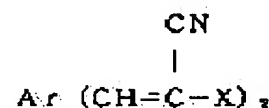
(72)Inventor : SHIYOJI MASAYUKI
SHIMODA MASAKATSU
KAWAHARA EMI
YOSHIKAWA MASAO
SUZUKI TETSUO
KOJIMA AKIO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrophotographic sensitive body having high sensitivity and satisfactory durability.

CONSTITUTION: This electrophotographic sensitive body contains a divinylidene compd., preferably a divinylidene compd. represented by the formula as an electric charge transferring material. In the formula, Ar is an optionally substd. arom. group, X is optionally substd. phenyl, optionally substd. naphthyl, an optionally substd. heterocyclic group, cyano or alkoxy carbonyl.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-59483

(43)公開日 平成6年(1994)3月4日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 G 5/06

識別記号

3 5 4 A 9221-2H

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全15頁)

(21)出願番号 特願平4-227923

(22)出願日 平成4年(1992)8月4日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 所司 正幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 下田 昌克

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 河原 恵美

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真感光体

(57)【要約】

【目的】 高感度で耐久性の良好な電子写真感光体を提供すること。

【構成】 電荷輸送物質としてジビニリデン化合物好ま

CN

|

Ar (CH=C-X),

(I)

(式中、Arは置換もしくは無置換の芳香族基を、Xは置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換

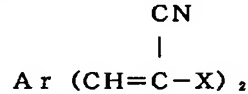
しくは下記一般式(I)で表わされるジビニリデン化合物を用いた電子写真感光体。

【化1】

のナフチル基、置換もしくは無置換の複素環基、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する電子写真感光体において、電荷輸送物質として、ジビニリデン化合物を含有することを特徴



(式中、Ar は置換もしくは無置換の芳香族基を、X は置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換の複素環基、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真感光体に関し、さらに詳細には、電荷輸送物質としてジビニリデン化合物を含有する電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真感光体の感光層として、セレン、セレン-テルル合金、酸化亜鉛などの無機光導電性物質が広く用いられていたが、近年、有機光導電性物質を用いた電子写真感光体に関する研究が進み、その一部は実用化されている。ここで、実用化に至った感光体のほとんどは、電荷発生層と電荷輸送層に機能を分離した感光層からなる積層型電子写真感光体である。すなわちこの種の積層型感光体は無機光導電性物質からなる感光体と比較して感度及び耐久性等の点が改善されたものであり、これにより低コストで、安全性や多用性など有機光導電性物質の長所を生かした電子写真感光体の設計が活発に行なわれるようになった。

【0003】一般に、この種の積層型電子写真感光体は、導電性支持体上に、顔料、染料などの電荷発生物質からなる電荷発生層、ヒドラゾン、ピラズリンなど電荷輸送物質からなる電荷輸送層を順に形成したもので、電子供与性である電荷輸送物質の性質上、正孔移動型となり感光体表面に負帯電したとき感度を有する。ところが負帯電では、帯電時に用いるコロナ放電が正帯電に比べて不安定であり、正帯電時の十倍以上のオゾン、窒素酸化物などを発生し、感光体の表面に吸着して物理的劣化や化学的劣化を引き起こしやすく、さらに環境を悪化するという問題がある。また、他の問題としては負帯電用感光体の現像には正極性のトナーが必要となるが、正極性のトナーは強磁性体キャリア粒子に対する摩擦帯電系列からみて製造が困難である。一方、二成分高抵抗ブラシ現像方式においては、負極性トナー／現像剤の方が安定である。このような点からみて、感光体としては負帯電感光体よりも選択と使用条件の自由度の大きい正帯電型感光体の方がその適用範囲は広く有利であるとされている。

【0004】そこで、有機光導電正物質を用いる感光体を正帯電で使用することが種々提案されている。たとえ

とする電子写真感光体。

【請求項 2】 ジビニリデン化合物が下記一般式 (1) で表わされる特許請求の範囲第 1 項の電子写真感光体。

【化 1】

(1)

ば、電荷発生層上に電荷輸送層を積層して感光体を形成する際、前記電荷輸送層に電子輸送能の大きい、たとえば 2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレンン等が使用する方法も提案されているが、この物質は発ガン性があり、労働衛生上極めて不適当である等の問題がある。

【0005】さらに正帯電型感光体として、米国特許 3, 615, 414 号には、チアピリリウム塩 (電荷発生物質) をポリカーボネート (バインダ樹脂) と共晶錯体を形成するように含有されたものが示されている。しかしこの公知の感光体では、メモリ現象が大きく、ゴーストも発生しやすいという欠点がある。

【0006】また、光照射時、正孔および電子を発生する電荷発生物質を含有する電荷発生層を上層 (表面層) とし、正孔輸送能を有する電荷輸送物質を含む電荷輸送層を下層とする積層構成の感光層を有する感光体を正帯電用として使用することを考えられている。しかしながら、かかる正帯電用感光体は電荷発生物質を含む層が表面層として形成されるため、光照射時特に紫外線等の短波長光照射、コロナ放電、湿度、機械的摩擦等の外部作用に脆弱な電荷発生物質が前記表面層近傍に存在することになり、感光体の保存中及び像形成過程で電子写真性能が劣化し、画質が低下するという問題を生じる。これに対して電荷輸送層を表面層とする負帯電用感光体においては、前記各種の外部作用の影響は極めて少なく、むしろ前記電荷輸送層が下層の電荷発生層を保護する作用を有している点でメリットがある。

【0007】そこで、例えば絶縁性でありかつ透明な樹脂からなる薄い保護層を設け、前記電荷発生物質を含む層を外部作用から保護することも提案されているが、光照射時に発生する電荷がその保護層でトラップされたり、また表面層となる保護層の膜厚が大きい場合には感度の低下を招くことになる。このように正帯電用感光体を得るために種々の試みが行なわれているが、いずれも光感度、メモリ現象および労働衛生等の点で改善すべき多くの問題点が未解決のまま残されている。

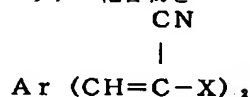
【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の実情に鑑みなされたものであって、高感度で耐久性の良好な電子写真感光体を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく従来より研究を重ねてきた結果、電荷輸

送物質として特定の化合物を含有させた積層電子写真感光体が有効であることを見出すに至り、本発明を完成した。すなわち、本発明によれば、導電性支持体上に電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する電子写真感光体において、電荷輸送物質として、ジビニリデン化合物を



(式中、Arは置換もしくは無置換の芳香族基を、Xは置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換の複素環基、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。)

【0010】本発明で用いる前記一般式(1)において、芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、フェナンスレニル基、アントラセニル基或いはピレニル基などの芳香族基、ピリジル基、或いはカルバゾリル基などの複素環芳香族基が、芳香族基の置換基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、或いは t -ブチル基などのアルキル基、トリフルオロメチル基などのハロゲン化アルキル基、フッ素原子、塩素原子、或いは臭素原子などのハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、或いはブトキシカルボニル基などのアルコキ

含有することを特徴とする電子写真感光体が提供され、また、ジビニリデン化合物が下記一般式(1)(化1)で表わされることを特徴とする上記の電子写真感光体が提供される。

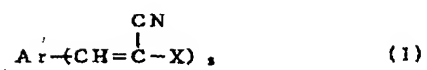
【化1】





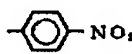



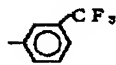

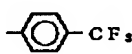



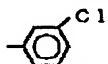

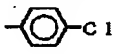



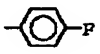
(1)

シカルボニル基、シアノ基、ニトロ基を挙げることができる。また、Xにおけるフェニル基及びナフチル基の置換基としては、メトキシ基、或いはエトキシ基などのアルコキシ基、メチル基、エチル基、ブチル基、或いは t -ブチル基などのアルキル基、トリフルオロメチル基などのハロゲン化アルキル基、フッ素原子、塩素原子、或いは臭素原子などのハロゲン原子、メトキシカルボニル基、或いはエトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基などを挙げることができる。


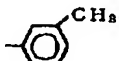

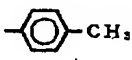











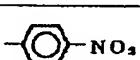

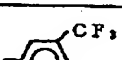

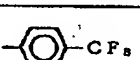

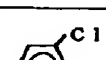

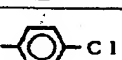
【0011】本発明で用いる一般式(1)(化1)で示されるジビニリデン化合物の具体例を表1に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【表1-(1)】






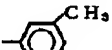

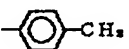






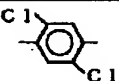
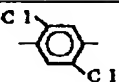
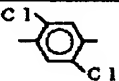
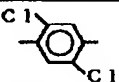
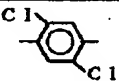
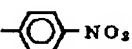
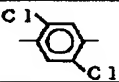
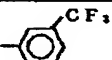
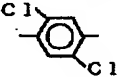
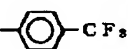


| 化合物No. | Ar | X |
|--------|---|---|
| 1 |  | -CN |
| 2 |  | -COOC ₄ H ₉ |
| 3 |  | -COOCH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| 4 |  |  |
| 5 |  |  |
| 6 |  |  |
| 7 |  |  |
| 8 |  |  |
| 9 |  |  |
| 10 |  |  |
| 11 |  |  |
| 12 |  |  |

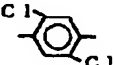

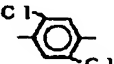

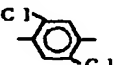

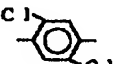

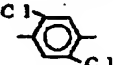

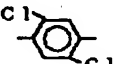



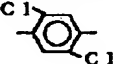

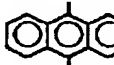
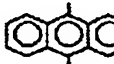
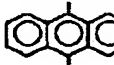
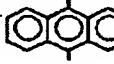

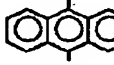

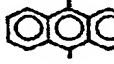

【表1-(2)】

| | | |
|----|---|---|
| 13 |  |  |
| 14 |  |  |
| 15 |  |  |
| 16 |  |  |
| 17 |  |  |
| 18 |  | -CN |
| 19 |  | -COOC ₃ H ₇ |
| 20 |  | -COOC ₄ H ₉ |
| 21 |  | -COOCH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| 22 |  |  |
| 23 |  |  |
| 24 |  |  |
| 25 |  |  |
| 26 |  |  |

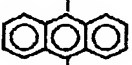

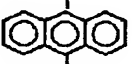

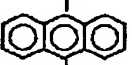

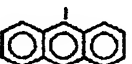



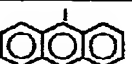



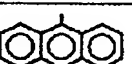







【表1-(3)】

| | | |
|----|---|--|
| 27 |  |  |
| 28 |  |  |
| 29 |  |  |
| 30 |  |  |
| 31 |  |  |
| 32 |  |  |
| 33 |  |  |
| 34 |  | $-\text{CN}$ |
| 35 |  | $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ |
| 36 |  | $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ |
| 37 |  | $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| 38 |  |  |
| 39 |  |  |
| 40 |  |  |


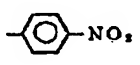

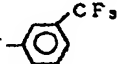

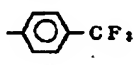

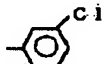

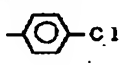



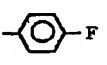

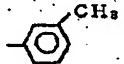

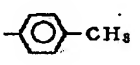



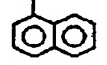




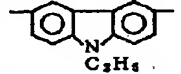
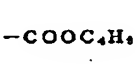
【表1-(4)】

| | | |
|----|---|---|
| 41 |  |  |
| 42 |  |  |
| 43 |  |  |
| 44 |  |  |
| 45 |  |  |
| 46 |  |  |
| 47 |  |  |
| 48 |  |  |
| 49 |  | -CN |
| 50 |  | -COOC ₄ H ₉ |
| 51 |  | -COOCH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| 52 |  |  |
| 53 |  |  |
| 54 |  |  |


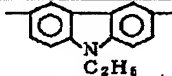
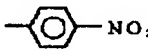
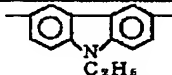
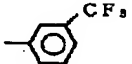

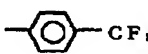
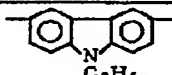
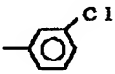
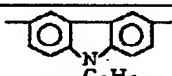
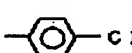

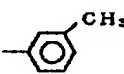

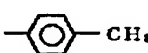
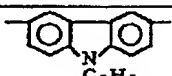

【表1-(5)】

| | | |
|----|---|--|
| 55 |  |  |
| 56 |  |  |
| 57 |  |  |
| 58 |  |  |
| 59 |  |  |
| 60 |  |  |
| 61 |  |  |
| 62 |  |  |
| 63 |  | -CN |
| 64 |  | -COOC ₂ H ₅ |
| 65 |  | -COOC ₃ H ₇ |
| 66 |  | -COOCH(CH ₃) ₂ |
| 67 |  | -COOC ₄ H ₉ |
| 68 |  | -COOCH ₂ CH(CH ₃) ₂ |

【表 1 - (6)】

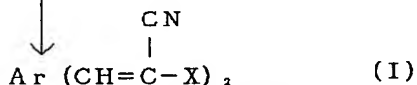
| | | |
|----|---|--|
| 69 |  |  |
| 70 |  |  |
| 71 |  |  |
| 72 |  |  |
| 73 |  |  |
| 74 |  |  |
| 75 |  |  |
| 76 |  |  |
| 77 |  |  |
| 78 |  |  |
| 79 |  |  |
| 80 |  |  |
| 81 |  |  |
| 82 |  |  |

【表 1 - (7)】

| | | |
|----|--|--|
| 83 |  | $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| 84 |  |  |
| 85 |  |  |
| 86 |  |  |
| 87 |  |  |
| 88 |  |  |
| 89 |  |  |
| 90 |  |  |
| 91 |  |  |

【0012】本発明で用いる一般式 (I) (化1) で表わされるジビニリデン系化合物は、たとえば一般式 (I) (化2) で表わされるジアルデヒド類と一般式 (II I) で示されるシアノ化合物とを塩基性触媒の存在下で反応させることによって容易に得られる。

【化2】



【0013】反応に使用される触媒としては、例えばピリジン、ピペリジン、或いはトリエチルアミンなどの有機塩基、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム或いは酢酸アンモニウムなどの酢酸塩、苛性ソーダ、苛性カリウム、炭酸ナトリウム或いは炭酸カリウムなどの無機塩基を挙げることができる。反応は通常無溶媒か、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン或いはN, N-ジメチルホルムアミドなどの極性溶媒中で行なうことができる。反応温度は室温～150℃、好ましくは室温～100℃で行われる。

【0014】次に本発明の感光体の構成を図面によって説明する。感光体としては例えば図1に示すように支持体1 (導電性支持体またはシート上に導電層を設けたも

の) 上に電荷発生物質と必要に応じてバインダー樹脂を含有する層 (電荷発生層) 2 を下層とし、電荷輸送物質と必要に応じてバインダー樹脂を含有する層 (電荷輸送層) 3 を上層とする積層構成の感光体層4 を設けたもの、図2に示すように図1の感光体層4の上に保護層5を設けたもの、および図3に示すように支持体上に電荷発生物質と電荷輸送物質と必要に応じてバインダー樹脂を含有する単層構成の感光体層6を設けたもの等が挙げられるが、図3の単層構成の感光体層6の上層に保護層を設けてもよく、また支持体と感光体層の間に中間層を設けていてもよい。

【0015】本発明に使用する電荷発生物質としては、可視光を吸収してフリーな電荷を発生するものであれば、無機物質あるいは有機物質のいずれも用いることができる。たとえば、無定形セレン、三方晶系セレン、セレン-ヒ素合金、セレン-テルル合金、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、硫セレン化カドミウム、硫化水銀、酸化鉛、硫化鉛、アモルファスシリコン等の無機物質、あるいはビスアゾ系色素、トリアゾ系色素、ポリアゾ系色素、トリアリールメタン系色素、チアジン系色素、オキサジン系色素、キサンテン系色素、シアニン系色素、スチリル系色素、ピリリウム系色素、キナクリドン系色素、インジゴ系色素、ペリレン系色素、多環キノロン系色素、ビスベンズイミダゾール系色素、インダンスロン系色素、スクアリリウム系色素、アントラキノ系色素およびフタロシアニン系色素等の有機物質が挙げられる。

【0016】本発明において感光体層に使用可能なバインダー樹脂としては、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂等の付加重合型樹脂、重付加型樹脂、重縮合型樹脂、ならびにこれらの樹脂の繰り返し単位のうち2つ以上を含む共重合型樹脂、また塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合型樹脂等の絶縁性樹脂のほか、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の高分子半導体が挙げられる。

【0017】また、前記感光体層を支持する導電性支持体としては、アルミニウム、ニッケルなどの金属板、金属ドラムまたは金属箔、アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウムなどを蒸着したプラスチックフィルムあるいは導電性物質を塗布した紙、プラスチックなどのフィルムまたはドラムを使用することができる。

【0018】本発明に係わる感光体を電荷発生層と電荷輸送層の積層構成で形成する場合、すなわち前述の図1および図2の場合、本発明の電荷輸送層は、電荷輸送物質を適当な溶媒に単独もしくは適当なバインダー樹脂とともに、溶解あるいは分散させた溶液を塗布して、乾燥させる方法により形成することができる。電荷輸送層に用いられる溶媒としては、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエチレン等のハロゲン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒ならびにN, N-ジメチルホルムアミドを挙げることができる。この電荷輸送層中の電荷輸送物質がバインダー樹脂に含有される割合は、バインダー樹脂に100重量部に対して電荷輸送物質が5~200重量部、好ましくは10~95重量部とされる。この時の電荷輸送層の膜厚は、5~50 μ m、好ましくは10~30 μ mである。

【0019】電荷発生層は、電荷発生物質を導電性支持体上に真空蒸着するか、あるいは適当な溶媒に単独もしくは適当なバインダー樹脂とともに、溶解あるいは分散させた溶液を用いて電荷輸送層と同様な方法で形成することができる。上記電荷発生物質を分散して電荷発生層を形成する場合、電荷発生物質は2 μ m以下、好ましくは1 μ m以下の平均粒径の粉粒体とされるのが好ましい。すなわち、粒径があまり大きいと層中への分散が悪くなるとともに、粒子が表面に一部突出して表面の平滑性が悪くなり、場合によっては粒子の突出部分で放電が生じたり、あるいはそこにトナー粒子が付着してトナーフィルミング現象が起こりやすくなる。また電荷発生物

質の粒径が小さすぎると、かえって凝集しやすくなり、層の抵抗が上昇したり、結晶欠陥が増えて感度および繰り返し特性が低下するため、微細化の限界を考慮にいと、平均粒径の下限を0.01 μ mとするのが好ましい。

【0020】電荷発生層は、電荷発生物質をボールミル、ホモキサー等によって分散媒中で微細粒子とし、バインダー樹脂を加えて混合分散して得られる分散液を塗布する方法で設けることができる。この方法において超音波の作用下で粒子を分散させると、均一分散が可能である。また電荷発生層中、電荷発生物質がバインダー樹脂に含有される割合は、バインダー樹脂100重量部に対して10~200重量部、好ましくは30~200重量部とされる。以上のようにして形成される電荷発生層の膜厚は、0.1~10 μ m、好ましくは0.5~5 μ mである。

【0021】本発明の感光体を単層構成で形成する場合、すなわち図3の場合、電荷発生物質および電荷輸送物質がバインダー樹脂に含有される割合は、バインダー樹脂100重量部に対して電荷発生物質は10~200重量部、好ましくは30~200重量部であり、また電荷輸送物質は5~200重量部、好ましくは10~95重量部である。この単層構成の感光体の膜厚は7~50 μ m、好ましくは10~30 μ mである。

【0022】また、支持体と感光体層の間に中間層を設ける場合、この中間層は接着層あるいはバリア層としても機能することから、中間層には上記のバインダー樹脂のほかに、たとえばポリビニルアルコール、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、カゼイン、N-アルコキシメチルナイロン等の樹脂をそのまま、または酸化スズあるいは酸化インジウムなどの低抵抗物質を樹脂とともに分散させたもの、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、あるいは酸化ケイ素などの蒸着膜等が用いられる。中間層の膜厚は1 μ m以下が望ましい。また、感光体層の上に保護層を設ける場合、保護層に用いられる材料としては、前述の樹脂をそのまま使用するか、または酸化スズや酸化インジウムなどを樹脂とともに分散させたものが適当である。また、有機プラズマ重合膜も使用できる。この有機プラズマ蒸着膜は、必要に応じて酸素、窒素、ハロゲン、周期律表の第III族、第V族元素を含んでいてもよい。

【0023】

【実施例】以下に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。なお、実施例中「部」は特に断わらない限り「重量部」を意味する。

【0024】合成例1

【化合物No. 2の合成】市販のイソフタルジアルデヒド4.02g、シアノ酢酸-n-ブチル12.71g及びビペリジン0.3mlをテトラヒドロフラン100ml

1中、室温下で12時間撹拌を行なった。反応後、テトラヒドロフランを減圧留去し、得られた固体生成物をエタノールから2回再結晶して、純粋な目的物5.37gを得た。

融点 90.0~90.5℃

又、このものの赤外線吸収スペクトル図を、図4に示

す。

合成例2~6

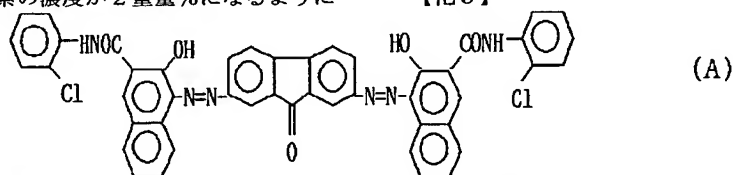
合成例1と同様にして、表2に示す化合物を得た。以上のようにして得られた化合物の融点及び元素分析結果を表2に示す。

【表2】

| 合成例 No. | 化合物 No. | 融点(℃) | 元素分析(%) | | |
|------------|------------|-----------------|------------------|----------------|------------------|
| | | | C測定値 (C計算値) | H測定値 (H計算値) | N測定値 (N計算値) |
| 1 | 2 | 90.0 ~90.5 | 69.35 (69.46) | 6.32 (6.36) | 7.38 (7.36) |
| 2 | 6 | 161.5 ~162.5 | 66.55 (66.67) | 3.11 (3.01) | 5.96 (5.98) |
| 3 | 20 | 177.5 ~178.5 | 69.50 (69.46) | 6.31 (6.36) | 7.36 (7.36) |
| 4 | 51 | 234.0 ~235.0 | 75.12 (74.98) | 5.76 (5.87) | 5.80 (5.83) |
| 5 | 72 | 233.5 ~234.5 | 68.56 (68.67) | 3.29 (3.26) | 10.43 (10.45) |
| 6 | 73 | 205.0 ~206.0 | 68.86 (68.67) | 3.47 (3.26) | 10.35 (10.45) |

【0025】実施例1

下記化学式(A)(化5)で表わされるビスアゾ色素5部、ブチラール樹脂(デンカブチラール樹脂#3000-2;電気化学工業製)2.5部およびテトラヒドロフラン92.5部をボールミルにて12時間分散させ、つぎにこの分散液中の色素の濃度が2重量%になるように



このようにして得られた電荷発生層上に、例示化合物(化合物No. 2)6部、ポリカーボネート樹脂(バンライトK-1300;帝人化成製)10部、メチルフェニルシリコン(KF50100CPS;信越化学製)0.002部、およびテトラヒドロフラン94部からなる処方調製した塗布液を用いて、ドクターブレードにて流延塗布し、乾燥後の膜厚が20μmの電荷輸送層を形成して、アルミニウム電極/電荷発生層/電荷輸送層で構成される積層型電子写真感光体(感光体No.

テトラヒドロフランを加えて再分散させ、塗布液を調整した。調整した分散液をアルミニウムを蒸着した100μm厚のポリエステルフィルム上にドクターブレードにて流延塗布し、乾燥後の膜厚が1.0μmの電荷発生層を形成した。

【化5】

1)を作製した。

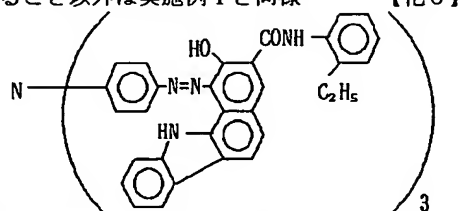
【0026】実施例2~実施例5

実施例1の例示化合物(化合物No. 2)の代わりに、例示化合物中の化合物No. 6、化合物No. 20、化合物No. 51、化合物No. 73を用いること以外は実施例1と同様の方法で感光体No. 2、感光体No. 3、感光体No. 4、感光体No. 5を作成した。

【0027】実施例6

上記化学式(A)(化5)で表わされるビスアゾ色素5

部の代わりに、下記化学式 (B) (化 6) で表わされる
トリスアゾ色素 6 部を用いること以外は実施例 1 と同様



(B)

このようにして得られた電荷発生層上に、例示化合物
(化合物 No. 2) 6 部、ポリカーボネート樹脂 (パン
ライト K-1300; 帝人化成製) 10 部、メチルフェ
ニルシリコーン (KF50-100CPS; 信越化学
製) 0.002 部、およびテトラヒドロフラン 94 部か
らなる処方調整した塗布液を用いて、実施例 1 と同様
にドクターブレードにて流延塗布し、乾燥後の膜厚が 2
0 μm の電荷輸送層を形成して、アルミニウム電極/電
荷発生層/電荷輸送層で構成される積層型電子写真感光
体 (感光体 No. 6) を作製した。

【0028】実施例 7~実施例 10

実施例 6 の例示化合物 (化合物 No. 2) の代わりに、
例示化合物中の化合物 No. 6、化合物 No. 20、化
合物 No. 51、化合物 No. 73 を用いること以外は
実施例 6 と同様の方法で感光体 No. 7、感光体 No.
8、感光体 No. 9、感光体 No. 10 を作成した。

【0029】実施例 11

チタニルフタロシアニン (C と略記する) 5 部、ポリビ
ニルブチラル樹脂 (エスレックス BLS; 積水化学
製) 5 部およびテトラヒドロフラン 90 部をボールミル
にて 12 時間分散させ、つぎにこの分散液中の色素の濃
度が 2 重量% になるようにテトラヒドロフランを加えて
再分散させ、塗布液を調製した。調製した分散液をアル
ミニウムを蒸着した 100 μm 厚のポリエステルフィル
ム上にドクターブレードにて流延塗布し、乾燥後の膜厚

の方法で電荷発生層を作製した。

【化 6】

が 0.5 μm の電荷発生層を形成した。このようにして
得られた電荷発生層上に、例示化合物 (化合物 No.
2) 6 部、ポリカーボネート樹脂 (パンライト K-13
00; 帝人化成製) 10 部、およびテトラヒドロフラン
94 部からなる処方調整した塗布液を用いて、実施例
1 と同様にドクターブレードにて流延塗布し、乾燥後の
膜厚が 20 μm の電荷輸送層を形成して、アルミニウム
電極/電荷発生層/電荷輸送層で構成される積層型電子
写真感光体 (感光体 No. 11) を作製した。

【0030】実施例 12~実施例 15

実施例 11 の例示化合物 (化合物 No. 2) の代わり
に、例示化合物中の化合物 No. 6、化合物 No. 2
0、化合物 No. 51、化合物 No. 73 を用いること
以外は実施例 11 と同様の方法で感光体 No. 12、感
光体 No. 13、感光体 No. 14、感光体 No. 15
を作成した。以上のようにして得られた電子写真感光体
について、静電複写紙試験装置 (川口電気製作所製: S
P-428) を用いて以下のような特性評価を行なっ
た。+6KV のコロナ帯電を施して、正帯電した後、2
0 秒間暗所に放置し、その時の表面電位 V_0 を測定す
る。ついでタングステンランプを用いて、表面の照度が
40 ルックスになるように光照射し、その時 V_0 が半分
になるのに要した露光量 $E_{1/2}$ ($\text{lux} \cdot \text{sec}$) を測
定した。その結果を表 3 に示す。

【表 3】

| 実施例 No. | 感光体 No. | 電荷発生物質 | 例示化合物 の化合物No. | V ₀ (V) | E _{1/2} (lux·sec) |
|---------|---------|--------|------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1 | 1 | A | 2 | 1823 | 30.7 |
| 2 | 2 | A | 6 | 2012 | 76.2 |
| 3 | 3 | A | 20 | 1654 | 39.4 |
| 4 | 4 | A | 51 | 789 | 43.1 |
| 5 | 5 | A | 73 | 1657 | 52.4 |
| 6 | 6 | B | 2 | 1672 | 35.8 |
| 7 | 7 | B | 6 | 2128 | 63.2 |
| 8 | 8 | B | 20 | 1797 | 31.9 |
| 9 | 9 | B | 51 | 611 | 33.8 |
| 10 | 10 | B | 73 | 1597 | 76.6 |
| 11 | 11 | TiPc | 2 | 1386 | 22.4 |
| 12 | 12 | TiPc | 6 | 1528 | 65.7 |
| 13 | 13 | TiPc | 20 | 1341 | 26.0 |
| 14 | 14 | TiPc | 51 | 822 | 37.5 |
| 15 | 15 | TiPc | 73 | 1571 | 54.3 |

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明で電荷輸送物質として用いるジビニリデン化合物は、比較的容易に合成ができ、かつバインダー樹脂中で優れた溶解性または分散性を有する。更に、電荷発生物質から発生した電荷を受け入れ、それを輸送する能力が優れている。したがって、これらの化合物を電荷輸送物質として含有する本発明の電子写真感光体は、暗減衰率が小さく、感度も極めて高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体の層構成例を示すための断面の模式図。

【図2】本発明の電子写真感光体の層構成例を示すための

の断面の模式図。

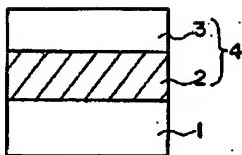
【図3】本発明の電子写真感光体の層構成例を示すための断面の模式図。

【図4】実施例1で用いた化合物No. 2の赤外線吸収スペクトル図。

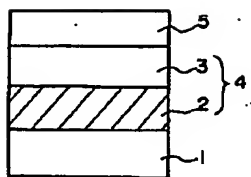
【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 電荷発生層
- 3 電荷輸送層
- 4 感光体層（積層構成）
- 5 保護層
- 6 感光体層（単層構成）

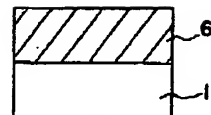
【図1】



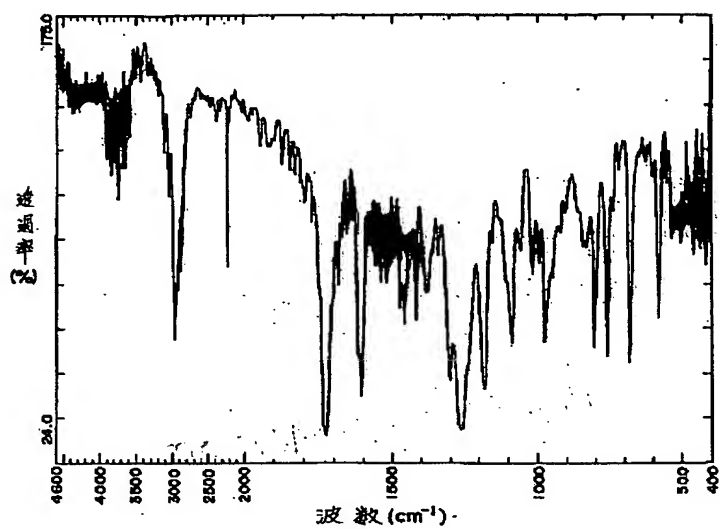
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 吉川 雅夫
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 鈴木 哲郎
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 小島 明夫
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)